

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-317413
 (43)Date of publication of application : 21.11.2000

(51)Int.Cl. B08B 3/08
 C02F 9/00
 H01L 21/304

(21)Application number : 11-133984
 (22)Date of filing : 14.05.1999

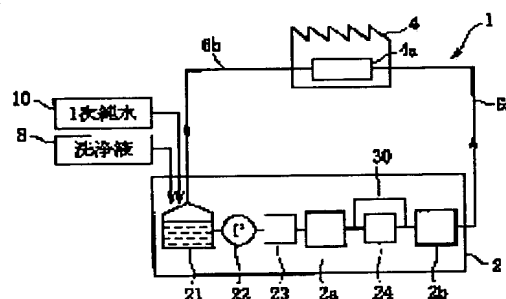
(71)Applicant : KURITA WATER IND LTD
 (72)Inventor : MOTOMURA TAKAHITO

(54) METHOD FOR WASHING ULTRAPURE WATER PRODUCTION SYSTEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make the residue of components in a washing liquid little and to enable vertical raising by washing at least a portion of an ultrapure water production system formed by connecting an ultrapure water production device and a use point of ultrapure water with a flow path of the ultrapure water, with a basic washing liquid.

SOLUTION: The ultrapure water production system 1 practicing the washing consists of a ultrapure water production device 2, the use point 4 of the ultrapure water, and the flow paths 6a, 6b of the ultrapure water connecting these. The basic washing liquid 8 is used for washing the ultrapure water production system 1. The basic washing liquid is not specially limited but a tetramethyl ammonium hydroxide (TMAH) aqueous solution is preferably used. In the case of using the TMAH aqueous solution, the concentration is 10-100 ppm, preferably 40-60 ppm. The temperature of the washing solution is preferably set at 20-100° C. As to the washing method, the whole system or the portion may be individually washed. The washing time is not specially limited.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.07.2001
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2000-317413

(P 2000-317413A)

(43) 公開日 平成12年11月21日 (2000.11.21)

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テ-コ-ド (参考)

B 0 8 B 3/08

B 0 8 B 3/08

A 3B201

C 0 2 F 9/00

5 0 2

C 0 2 F 9/00

5 0 2 N

5 0 2 G

5 0 2 F

5 0 2 J

審査請求 未請求 請求項の数 3

O L

(全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平11-133984

(22) 出願日

平成11年5月14日 (1999.5.14)

(71) 出願人 000001063

栗田工業株式会社

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

(72) 発明者 本村 敬人

東京都新宿区西新宿三丁目4番7号 栗田工業株式会社内

(74) 代理人 100090022

弁理士 長門 侃二

Fターム (参考) 3B201 AA13 AA33 AA47 AB53 BB82

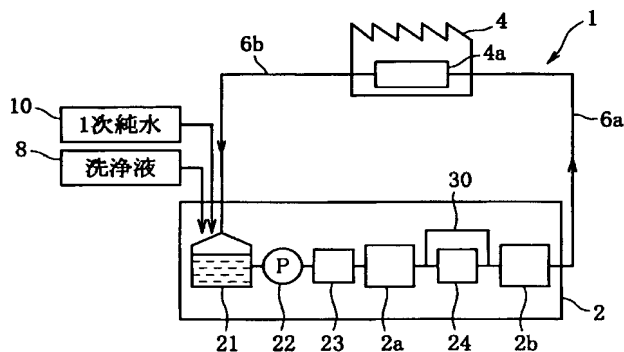
BB92 BB93 CB01 CC01 CC21

(54) 【発明の名称】 超純水製造システムの洗浄方法

(57) 【要約】

【課題】 微粒子及び有機物の除去能力に優れ、洗浄液の残留が少なく垂直立上げが可能な超純水製造システムの洗浄方法を提供する。

【解決手段】 超純水製造装置 2、超純水のユースポイント 4、並びに超純水製造装置 2 とユースポイント 4 とを接続する超純水の流路 6 a、6 b から成る超純水製造システム 1 の少なくとも一部を塩基性洗浄液 8 で洗浄する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 超純水製造装置、超純水のユースポイント、並びに前記超純水製造装置と前記ユースポイントとを接続する超純水の流路から成る超純水製造システムの少なくとも一部を塩基性洗浄液で洗浄することを特徴とする超純水製造システムの洗浄方法。

【請求項2】 前記塩基性洗浄液の温度が20～100℃であることを特徴とする請求項1に記載の超純水製造システムの洗浄方法。

【請求項3】 前記塩基性洗浄液がテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド水溶液であることを特徴とする請求項1又は2に記載の超純水製造システムの洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は超純水製造システムの洗浄方法に関し、特に半導体製造プロセスに好適に用いられる超純水製造システムの洗浄方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から半導体製造等の分野における洗浄工程に超純水が用いられている。この超純水としては、洗浄トラブルの原因となる微粒子、有機物や無機物を含まないことが要求され、例えば抵抗率：18.2MΩ・cm以上、微粒子：1個/mL以下、生菌：1個/L以下、TOC (Total Organic Carbon)：1ppb以下、シリカ：1ppb以下、金属類：1ppt以下、イオン類：10ppt以下、であることが要求水質となっている。

【0003】そして、上述した超純水の使用場所（ユースポイント）は、超純水製造装置と配管（流路）で接続され、このユースポイントで使用されなかった残余の超純水は別の流路を介して前記超純水製造装置に戻されることにより、全体として超純水製造システムを構成する。ところで、上記超純水製造システムを新規に建設したり長期間休止させた場合には、このシステム内に微粒子が混入して超純水の水質が低下するので、適宜システムの洗浄を行うことが必要となる。特に工場の建設に伴って上記システムを新設する場合、その施工時に微粒子や汚れ（有機物等）がシステムの内部に付着するので、洗浄作業が長期化（例えば1カ月）して工場の稼働率が低下する。

【0004】このようなことから、超純水製造システムを洗浄してから所定の要求水質を満たす超純水が得られるまでの時間を短縮すること（超純水製造システムの垂直立上げ）が要望されており、例えば洗浄液として温水や過酸化水素水を用いてシステムの洗浄が行われている。さらに、特開平7-195073号公報には、上記洗浄液に代えて洗浄力の大きいアルコールを用いた洗浄技術が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、温水や過酸化水素水を用いて洗浄を行った場合、これらは洗浄

力が強くないため、上記システムの配管等に付着した微粒子や汚れの除去が不充分となる。一方、洗浄にアルコールを用いた場合、微粒子を十分に除去するためにはアルコールを比較的高濃度（約10～80%）とする必要があり、洗浄後に上記システム内にアルコールが残留して水質の低下（TOCの増大）を招く可能性がある。そして、かかる残留アルコールの除去に時間を要するので、結果として洗浄作業を短時間で行うことが困難となる。

【0006】本発明は、超純水製造システムにおける上記した問題を解決し、洗浄力（微粒子及び有機物の除去）に優れるとともに、洗浄液中の成分が残留することが少ないので洗浄に要する時間が短く、超純水製造装置の垂直立上げが可能な超純水製造システムの提供を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記した目的を達成するために、請求項1に記載の本発明に係る超純水製造システムの洗浄方法は、超純水製造装置と超純水のユースポイントとを超純水の流路で接続して成る超純水製造システムの少なくとも一部を塩基性洗浄液で洗浄することを特徴とする。

【0008】好ましくは、前記塩基性洗浄液の温度を20～100℃に設定するのがよい（請求項2）。又、前記塩基性洗浄液がテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド水溶液であることが好ましい（請求項3）。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明によって洗浄が施される超純水製造システム1は、図1に示すように、超純水製造装置2、超純水のユースポイント4、及びこれらを接続する超純水の流路6a、6bから成っている。そして、超純水製造装置2で製造された超純水は流路6aを介してユースポイント4へ送られて該ユースポイントでその一部が使用され、未使用の超純水は流路6bを経て超純水製造装置2に戻る循環系をなしている。

【0010】超純水製造装置2は、少なくとも紫外線酸化装置2a及び限外濾過膜装置2bを含み、後述する1次純水10を紫外線酸化装置2aで処理して有機物を除去した後、限外濾過膜装置2bで微粒子を除去することにより、例えば上述の要求水質を満たす超純水を製造するものである。1次純水10は、原水を例えば逆浸透膜で処理した後、酸性及び塩基性のイオン交換樹脂による処理を順に行い、さらに逆浸透膜処理することにより得られる。

【0011】なお、図1に示す実施形態においては、超純水製造装置2の入側に1次純水10及びユースポイント4から戻された未使用の超純水を收容するタンク21が配設される。そして、タンク21に收容された超純水はポンプ22を介して熱交換器23で温度調整された後、上述した紫外線酸化装置2aで処理され、さらにイ

オン交換樹脂塔 2 4 で処理されて限外濾過膜装置 2 b で最終処理される。これらに加え、図示しない逆浸透膜その他の膜処理装置を超純水製造装置 2 に適宜組み込んでよい。

【0012】ユースポイント 4 は超純水の使用場所を示し、対象物（例えば半導体）を洗浄するための洗浄装置（洗浄槽）4 a の他、適宜配管やノズル類等を含んでもよい。なお、ユースポイント 4 で使用された超純水は、適宜排水として回収される。超純水製造装置 2 とユースポイント 4 とを接続する超純水の流路 6 a、6 b は基本的には配管やチューブから成るが、本発明では流路の途中に適宜タンク、ポンプ、継手、及び弁その他の設備を配置したものも含めて流路と称する。流路 6 a、6 b に用いる材料としては、超純水中にその成分が溶出するものでなければよく、例えば、PVC（ポリ塩化ビニル）、PPS（ポリフェニレンサルファイト）、PVD F（ポリビニルジフロライド）、FRP（繊維強化プラスチック）、PFA（テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）、ステンレス等を用いることができる。

【0013】さて、上述した超純水製造システムの洗浄には塩基性洗浄液 8 が用いられる。かかる塩基による洗浄機構は明らかではないが、一般に上記微粒子は静電力によってシステムの配管等に付着しており、洗浄液中の塩基や塩基性塩によってこの微粒子が親水化（イオン化）されて付着界面から剥離させられるものと考えられる。特に、非共有電子対を有する窒素原子を含むアンモニアやその化合物の場合に、上述の洗浄作用が大きい。

【0014】そして、上述した剥離・除去作用は、塩基性洗浄液 8 に含まれる塩基（又は塩基性塩）の濃度が低くても（例えば数 100 ppm）充分に発揮される。従って、洗浄液を低濃度とすることができる。そのため、洗浄液の成分が上記システム内に残留する割合が少なくなり、この成分に由来して TOC が増大することも抑制される。その結果、洗浄作業を短時間で終了させることができ、超純水製造システムの垂直立上げが可能となる。

【0015】塩基性洗浄液 8 としては特に制限はなく、例えば、アンモニア水、アンモニウム塩の水溶液、テトラアルキルアンモニウム塩の水溶液、テトラアルキルアンモニウムヒドロキサイド水溶液等を用いることができる。特にテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド（TMAH）水溶液を用いることが好ましい。なお、TMAH 水溶液を用いる場合には、その濃度を 10～100 ppm とするのが好ましい。TMAH の濃度が上記範囲未満であると洗浄力（微粒子及び有機物の除去能力）が充分でなく、TMAH の濃度が上記範囲を超えると洗浄力が飽和するとともに、洗浄後に TMAH が多量に残留するからである。より好ましくは、TMAH の濃度を 40～60 ppm とするのがよい。

【0016】上記洗浄液の温度については特に制限はな

いが、超純水製造システムを構成する部材や配管の耐熱温度を超えない範囲でなるべく高い温度とするのが洗浄力の点で好ましく、より具体的には 20～100℃とするのがよい。例えば、耐熱温度が約 45℃である PVC を部材とする場合は洗浄液の温度を 40℃程度とし、耐熱温度が約 80℃である PVD F の場合は洗浄液の温度を 75～80℃以下とすればよい。又、ステンレスを部材とする場合は 100℃程度の温度で洗浄することができる。

10 【0017】具体的な洗浄方法としては、例えば塩基性洗浄液 8 を超純水製造システムの系内に導入し、通常の超純水の循環フローに従ってシステム全体を洗浄すればよい。又、上記システムの一部分（例えば限外濾過膜装置 2 b）を個別に洗浄してもよい。洗浄時間も特に制限されず、例えばシステム内を数時間洗浄液が流れるよう適宜洗浄液を循環させればよい。洗浄後は、洗浄液をブロー配管等から排出させ、次いでシステム内に通常の超純水を導入して残留した洗浄液の除去を行う。なお、洗浄液を含んだ排水は、例えば弱酸性の陽イオン交換樹脂で吸着処理すればよい。

20 【0018】

【実施例】実施例、比較例 1、2

1. 超純水製造システムの洗浄

図 1 に示す超純水製造システムを新設し、以下の洗浄を行った。まず、超純水製造装置 2 の入側タンク 2 1 にテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド（TMAH）を 50 ppm 含む水溶液 8 を収容し、ポンプ 2 2 で熱交換器 2 3 に送って 40℃の温度に調整した後、超純水製造装置 2、流路 6 a、ユースポイント 4、流路 6 b の順に TMAH 水溶液 8 を循環させてこのシステムを洗浄した（循環洗浄時間：1 時間）。但し、イオン交換樹脂塔 2 4 は洗浄せず、バイパス流路 3 0 を介して TMAH 水溶液 8 を迂回させた。次いで、TMAH 水溶液 8 を図示しないブロー配管から排出させ、入側タンク 2 1 に 1 次純水 1 0 を供給し、得られた超純水をシステム内に適宜循環させてシステムの内部に残った TMAH 水溶液 8 を除去した。なお、洗浄液を含んだ排水を弱酸性の陽イオン交換樹脂に通液して TMAH を吸着処理した。

【0019】2. 洗浄性の評価

40 上記した洗浄が終了した後、通常の運転を行い、ユースポイント 4 における超純水の水質の経時変化を調査した。超純水中の微粒子量は、一定量の超純水をフィルタで濾過し、このフィルタ上にトラップされた微粒子（粒径 0.05 μm 以上）を走査型電子顕微鏡で計数した。又、超純水中の TOC は、紫外線酸化－抵抗率検出法によって測定した。

【0020】以上の結果を図 2 及び図 3 に示す。各図中の破線は通常の超純水に要求される水質を示す。比較のために、洗浄液を 40℃の温水に代えたことの他は上記と同様にして超純水製造システムの洗浄を行った後、同

様にユースポイントにおける水質を調査した。これを比較例1とする。又、洗浄液を50ppmのイソプロピルアルコール（IPA）に代えたものを比較例2とする。

【0021】図2から明らかなように、実施例では、超純水製造システムの洗浄後に微粒子数が要求水質（1個/mL以下）に達するまでの時間が極めて短く（半日以下）、微粒子の除去能力に優れている。一方、比較例1、2では、要求水質になるまでに4～5日以上かかっており、微粒子の除去能力が低い。又、図3から明らかなように、実施例では、洗浄後にTOCが要求水質（1ppb以下）になるまで1日で済み、有機物の除去能力に優れている。一方、比較例1、2では、要求水質になるまでに6～7日以上かかっており、有機物の除去能力が低い。

【0022】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明によれば、従来の超純水製造システムの洗浄方法に比べて、微粒子や有機物の除去能力に優れているので、システム内に付着した微粒子や有機物を速やかに剥離・除去することができる。さらに、洗浄液が低濃度であるため、洗浄後に洗浄液中の成分が残留してTOCを増大さ

せることも少ない。

【0023】その結果、洗浄作業を全体として短時間で行うことができ、超純水製造システムの垂直立上げが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る超純水製造システムの洗浄フローを示す模式図である。

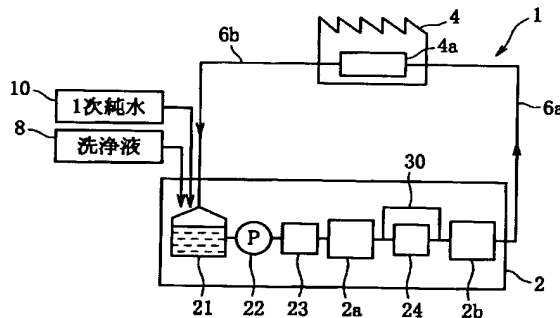
【図2】超純水製造システムの洗浄後における超純水中の微粒子数の経時変化を示すグラフである。

【図3】超純水製造システムの洗浄後における超純水中のTOCの経時変化を示すグラフである。

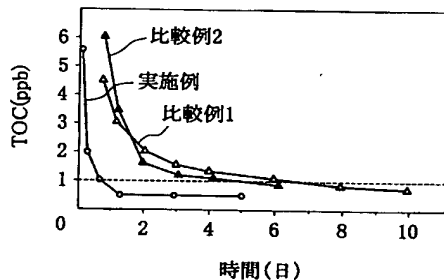
【符号の説明】

- | | |
|-------|-----------------|
| 1 | 超純水製造システム |
| 2 | 超純水製造装置 |
| 2a | 紫外線酸化装置 |
| 2b | 限外濾過膜装置 |
| 4 | （超純水の）ユースポイント |
| 6a、6b | （超純水の）流路 |
| 8 | TMAH水溶液（塩基性洗浄液） |

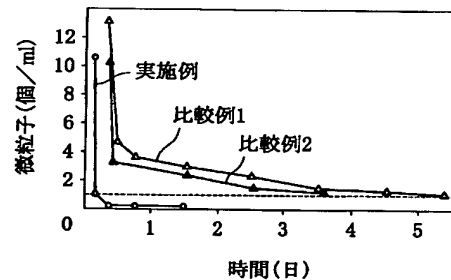
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

FI

テ-マコード(参考)

C 0 2 F 9/00

5 0 3

C 0 2 F 9/00

5 0 3 B

H 0 1 L 21/304

6 4 8

H 0 1 L 21/304

6 4 8 K